بررسی عامل دار کردن الکتروشیمیایی گرافن در بازه‌ای گسترده از توان ورودی به سل*

علی حسنی[۱]		مرتضی مغربی[۲]		مجید بنی‌آدم[۳]

چکیده

لایه برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، یکی از روش‌های سنتز گرافن بوده و علی رغم اینکه توان سل الکتروشیمیایی در این فرایند می‌تواند نقشی اساسی ایفا کند، کمتر مورد توجه قرار گرفته و پژوهش‌های قبلی در بازه‌ای محدود از اختلاف پتانسیل یا جریان الکتریکی انجام شده است. در این پژوهش تاثیر توان بر مقدار گرافن لایه‌برداری شده و مقدار گروه عاملی قرار گرفته روی آن ها در بازه‌ای گسترده بررسی شده است. از آنالیزهایی نظیر رسانایی، توزین، جذب مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تعیین مشخصات محصولات استفاده شد. بر اساس نتایج با کاهش توان ورودی به سل، لایه‌برداری از الکترود بیشتر شده و مقدار گروه عاملی آن‌ها نیز بیشتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی لایه‌برداری، گرافن، توان، گروه عاملی.

Electrochemical Functionalization of Graphene in an Extensive Range of Electrical Power

A. Hasani		M. Maghrebi		M. Baniadam

Abstract

The electrochemical exfoliation of graphite is a method to obtain graphene. Despite the important role of electrical power in this process, it hasn't been investigated extensively. In this research, the effect of electrical power in an extensive range on the amount of exfoliated graphene and oxygen functional groups was studied. Transmission electron microscopy, weighing, UV-vis spectroscopy and electrical conductivity were used for characterization of the products. According to the results, by decreasing the power, the amount of exfoliated graphene and its functional groups increased.

Keywords Exfoliation, Graphene, Electrical Power, Functional Group.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۴/۶/۲۳ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۵/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: baniadam@um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v30i1.49875

مقدمه

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن بوده که با هیبرید SP2 به هم متصل شده‌اند [1]. تحرک الکترونی بالا، ابررسانایی حرارتی، مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری بالا، از خواص قابل توجه گرافن بوده و از این جهت سنتز و تولید آن برای صنایع مختلف اهمیت زیادی دارد [2]. از جمله کاربردهای گرافن در ابزارهای ذخیره‌سازی هیدروژن، حسگرهای شیمیایی، مواد کامپوزیتی با مقاومت بالا و ساخت ابرخازن‌ها و باتری‌ها می‌باشد [3].

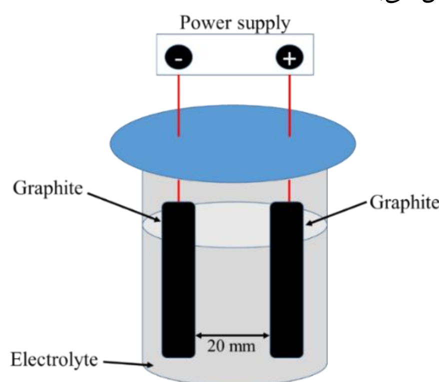
روش‌هایی که برای سنتز گرافن وجود دارد مانند خیلی از نانو ذرات دیگر، شامل روش‌های بالا به پایین و روش های پایین به بالا است [4]. به دلیل ارزان بودن و بیشتر بودن مقدار تولید گرافن در روش‌های بالا به پایین، مطالعات در این تحقیق بر روش‌های بالا به پایین متمرکز می‌باشد [5]. در روش‌های سنتز از بالا از گرافیت به عنوان منبع کربنی استفاده می‌شود. گرافیت صفحات به هم چسبیده گرافن بوده که نیروی بین مولکولی آنها از نوع واندروالس است [6,7]. برای تهیه صفحات گرافن باید به نیروی واندروالس بین مولکول‌ها غلبه کرده و صفحات را با لایه‌برداری (Exfoliation) از هم جدا کرد [8]. لایه‌برداری به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد: مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی [9]. مقدار گرافن تولید شده در روش الکتروشیمیایی نسبت به سایر روش‌های لایه‌برداری بیشتر بوده و با انواع حلال‌ها، انواع گرافیت و در دمای اتاق انجام پذیر است [10].

تا به حال چند پارامتر تاثیر گذار در روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته اند. از جمله لایه‌برداری در الکترود آ ند یا کا تد، عمودی یا افقی بودن سل الکتروشیمیایی، الکترولیت و منبع کربنی می توانند در کیفیت و کمیت محصول گرافن موثر باشند [11].

علی رغم اینکه توان سل الکتروشیمیایی در این فرایند می‌تواند نقشی اساسی ایفا کند، کمتر مورد توجه قرار گرفته و پژوهش‌های قبلی در یک بازه‌ی محدودی از اختلاف پتانسیل یا جریان الکتریکی انجام شده است [12]. از آنجائیکه اختلاف پتانسیل و جریان الکتریکی در این فرایند تغییر می‌کنند، استفاده از ترکیب آنها یعنی توان، می‌تواند بیان کننده مفهوم دقیق تری از انرژی اعمال شده به سل الکتروشیمیایی باشد. در این پژوهش تاثیر توان بر مقدار گرافن لایه‌برداری شده و مقدار گروه عاملی آن بررسی شده است. برای تعیین مشخصات گرافن سنتز شده از آنالیزهای رسانایی، جذب مرئی–فرابنفش و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از الکترودهای گرافیتی با خلوص بالای ۹۰ درصد، وزن ۲۵ گرم، طول و عرض به ترتیب ۹ و ۱ سانتی متر و سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت استفاده شد. در پژوهش‌های مشابه صورت گرفته، زمان تقریبی واکنش ۱۵ دقیقه بوده و اختلاف پتانسیل اعمال شده به سل الکتروشیمیایی نیز معمولا از ۱۵ ولت بیشتر نیست [13,14]. در این فرآیند از یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتر، شامل دو الکترود گرافیتی، به عنوان ظرف واکنش استفاده شده که الکترودها به فاصلهٔ ۲۰ میلی‌متر از یکدیگر (فاصله استاندارد) قرار داده شده‌اند. همچنین در زمان انجام فرآیند، سل واکنش بوسیلهٔ فویل آلومینیم پوشانده می‌شود تا تاثیر عوامل محیطی تا حد امکان کاهش یافته و شرایط آزمایش برای هر مرحله یکسان باشد. شکل (۱)، شماتیکی از سل الکتروشیمیایی ساخته شده در این پژوهش می‌باشد.



شکل ۱ شماتیک سل الکتروشیمیایی ساخته شده

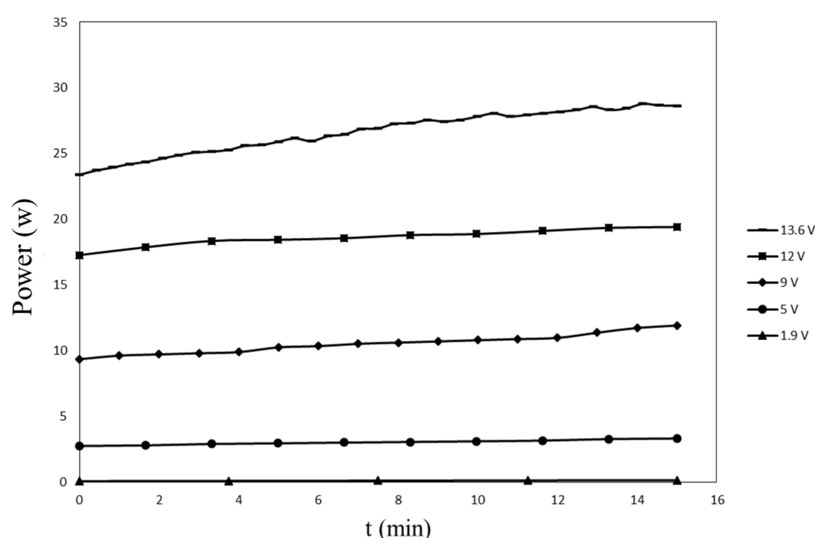
برای شروع آزمایش، الکترودهای گرافیتی به عنوان آند و کاتد در ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید به مدت ۱۵ دقیقه

در اختلاف پتانسیل‌های ۱/۹، ۵، ۹، ۱۲ و۱۳/٦ ولت قرار داده شد. در این تحقیق سعی شده برای بررسی تاثیر توان بر لایه‌برداری الکتروشیمیایی، بازهٔ بین بیشینه و کمینه ولتاژ پوشش داده شود. از طرفی، در کارهای مشابه معمولا با تغییر ۳ تا ٤ واحدی اختلاف پتانسیل، تغییرات محسوسی در مکانیزم واکنش و خواص محصولات مشاهده شده است [15]. بر این اساس، بازه‌های انتخاب شده در این کار، بین بیشترین و کمترین ولتاژ، به نحوی بوده که با کارهای مشابه مطابقت داشته باشد [16].

برای مقایسه کمی مقدار گرافن سنتز شده در توان‌های مختلف دو پارامتر وزن خورده شده و وزن لایه‌برداری شده تعریف شد. بر این اساس وزن خورده شده عبارت است از وزن همه ذرات جدا شده از الکترود گرافیتی. برای اندازه گیری این پارامتر، وزن سل الکتروشیمیایی قبل و بعد از واکنش محاسبه شده و اختلاف آن‌ها به عنوان وزن خورده شده معرفی می‌شود. همچنین، وزن لایه‌برداری شده ذراتی هستند که پس از سه بار عملیات سانتریفیوژ، هر بار به مدت ۱۰ دقیقه با چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه، پایدار مانده و ته نشین نشدند. برای محاسبه این پارامتر، کافی است محصول بعد از سانتریفیوژ توزین شود. لازم به ذکر است که مدت زمان و دور سانتریفیوژ بر اساس استاندارد کارهای مشابه استفاده شده است [17,18]. همچنین در این تحقیق از آزمون رسانایی برای بررسی اکسایش و میزان برش خوردگی ذرات گرافن استفاده شد. به این صورت که دو الکترود مسی در فاصله مشخصی از هم، در محلول قرار گرفته و مقاومت بین دو الکترود توسط مولتی‌متر خوانده می‌شود.

نتایج و بحث

یکی از پارامترهای مهم مورد بررسی در لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت، توان ورودی به سل است. از طرفی در هر مرحله از اعمال اختلاف پتانسیل‌های مختلف، تغییرات جریان و ولتاژ یکسان نیستند [19]. برای اینکه هم تغییرات ولتاژ و هم تغییرات جریان لحاظ شود، حاصلضرب آنها یعنی توان برای هر مرحله در نظر گرفته شد. به این ترتیب توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیانگر تغییرات ولتاژ و جریان در طول فرایند می‌باشد (شکل ۲).



شکل ۲ تغییرات توان ورودی به سل الکتروشیمیایی با گذشت زمان

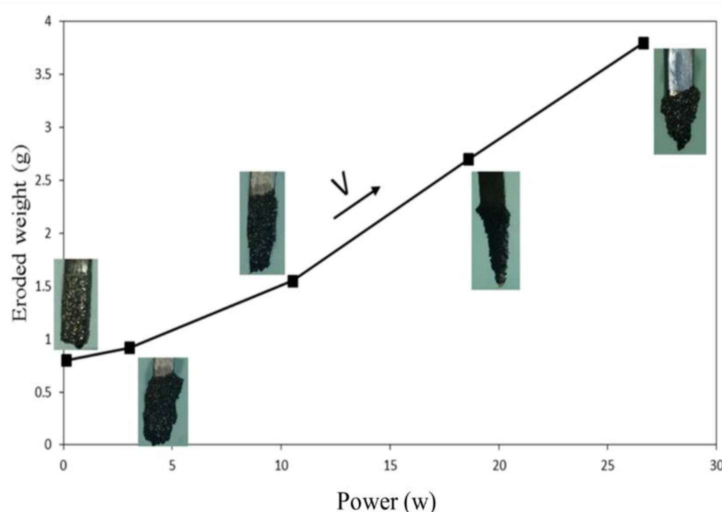
با توجه به شکل (۲)، با افزایش اختلاف پتانسیل، توان نیز افزایش می‌یابد. همچنین در اختلاف پتانسیل‌های ۹، ۱۲ و ۱۳/٦ ولت با گذشت زمان، توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیشتر می‌شود. مطابق آنچه که بحث شد، با اعمال اختلاف پتانسیل بیشتر، جریان نیز بیشتر شده و در نتیجه توان افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در ولتاژهای ۹، ۱۲ و ۱۳/٦ با گذشت زمان، انرژی ورودی به سل الکتروشیمیایی صرف تخریب ساختار الکترود نیز می‌شود. بنابراین دلیل افزایش توان در ولتاژهای بالا در طول واکنش، این است که سیستم علاوه بر لایه‌برداری، برای تخریب الکترود نیز به انرژی نیاز دارد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم مورد بررسی در سنتز گرافن، مقدار کل ذرات خورده شده از الکترود در توان‌های مختلف است [20]. به همین منظور نمودار وزن این ذرات بر حسب توان اعمال شده به سل الکتروشیمیایی در شکل (۳) ترسیم شده است.

طبق شکل (۳)، با افزایش توان اعمال شده به سل الکتروشیمیایی، وزن خورده شده افزایش می‌یابد. از طرفی در توان ۰/۱۱ تا ۳ وات، شیب تغییرات وزن کم است. همچنین با توجه به شکل الکترودها در ۳ وات، تورم گرافیت بیشتر است. شیب تغییرات وزن خورده شده نیز از ۱۰/۵ تا ٢٦/٦ روند افزایشی دارد.

با افزایش توان اعمال شده به سل، یون‌ها با شدت بیشتری به سمت الکترود حرکت می‌کنند و به صورت گروهی بین صفحات گرافیت میانه‌نهی می‌شوند. بنابراین در یک مدت زمان معین ذرات بیشتری از الکترود جدا شده و وزن افزایش می‌یابد. تصاویر خوردگی الکترودها بعد از لایه‌برداری، قابل مقایسه با کار طاهری نجف آبادی و همکاران است [21]. از طرف دیگر با کاهش توان اعمال شده به سل، شدت حرکت یون‌ها به سمت الکترود کاهش یافته و در یک مدت زمان معین، با میانه‌نهی انفرادی یون‌ها بین صفحات گرافیت، ذرات کمتری جدا شده و در نتیجه وزن خورده شده کاهش می‌یابد.

در توان ۰/۱۱ تا ۳ وات، میانه‌نهی یون ها به مقدار کم و به آهستگی صورت می گیرد. علاوه بر این، لایه‌برداری غالبا به صورت سطحی است. بنابراین شیب تغییرات وزن خورده شده در این محدوده کم می‌با شد. از طرف دیگر، حداکثر میانه‌نهی یون‌ها در ۳ وات اتفاق افتاده و در نتیجه گرافیت بیشترین تورم را دارد. همچنین افزایش توان از ۱۰/۵ تا ٢٦/٦ وات، منجر به بیشتر شدن میانه‌نهی یون‌ها و در نتیجه تخریب ساختار گرافیت شده و بنابراین شیب تغییرات وزن افزایش می‌یابد.



شکل ۳ تغییرات وزن خورده شده نسبت به توان ورودی به سل الکتروشیمیایی

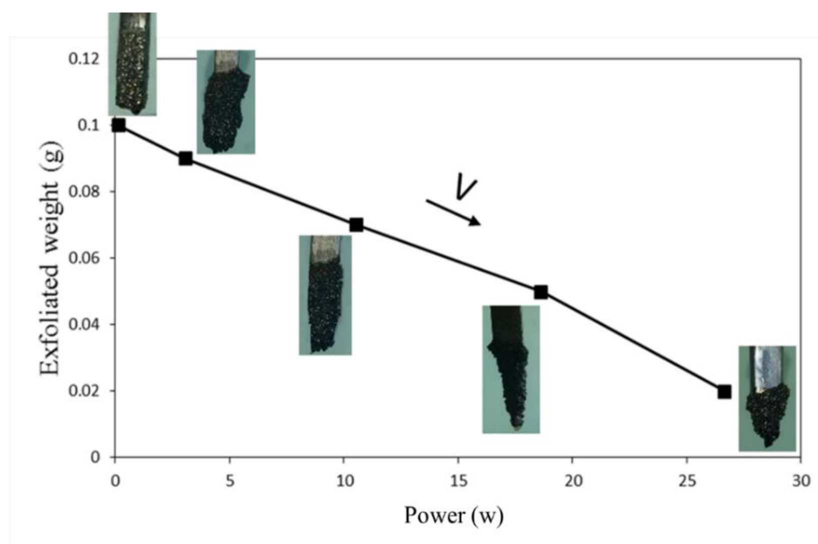
در شکل (۳)، تغییرات وزن خورده شده از الکترود نسبت به توان ورودی به عنوان یکی از پارامترهای اصلی در سنتز گرافن بررسی شد. اما وزن گرافن با تعداد لایه کم از اهمیت بیشتری برخوردار است. به عبارت دیگر، ذرات گرافیتی که لایه‌برداری شده‌اند، به مراتب مهم تر از ذراتی هستند که از الکترود خورده شده‌اند. چرا که خواص ویژه گرافن (الکتریکی، مکانیکی و حرارتی) در نوع کم‌لایه آن بیشتر نمود پیدا می‌کند [22]. بنابراین بررسی تغییرات وزن لایه‌برداری شده نسبت به توان ورودی، می‌تواند بیانگر این باشد که تولید گرافن تا چه حد موفقیت آمیز بوده است (شکل ٤).

مطابق شکل (٤)، با افزایش توان اعمال شده به سل، وزن لایه‌برداری شده کاهش می‌یابد. علاوه بر این، شیب تغییرات وزن لایه‌برداری شده بعد از ١٨/٦ وات بیشتر می‌شود.

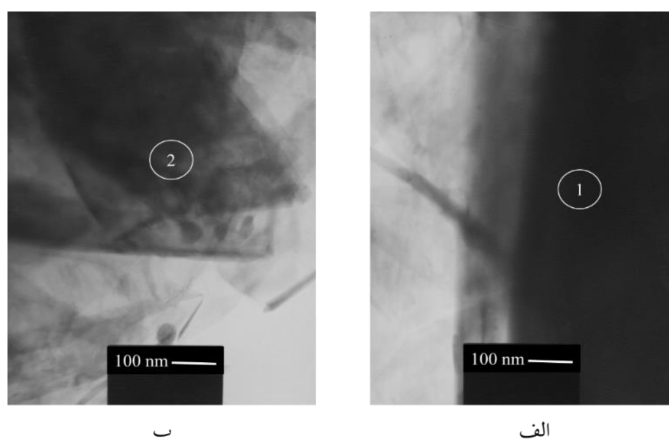
افزایش توان اعمال شده به سل، منجر به میانه‌نهی گروهی آنها یون‌ها در گرافیت و خورده شدن ذرات درشت تر می‌شود. در نتیجه وزن لایه‌برداری شده کاهش می‌یابد. از طرف دیگر افزایش وزن لایه‌برداری شده در توان‌های پایین را می‌توان ناشی از میانه‌نهی انفرادی یون‌ها بین صفحات گرافیت و لایه‌برداری سطحی از گرافیت دانست.

با توجه به تصاویر الکترودها در شکل (٤)، اینگونه به نظر می‌رسد که بعد از ١٨/٦ وات، توان ورودی به سل، به جای لایه‌برداری صرف تخریب الکترود گرافیتی می شود. بنابراین محصول غالب، ذرات خورده شده از گرافیت هستند و نه گرافن لایه‌برداری شده. پس دلیل افزایش شیب تغییرات وزن لایه‌برداری شده بعد از ١٨/٦ وات، می‌تواند مصرف انرژی برای تخریب گرافیت به جای لایه‌برداری باشد.

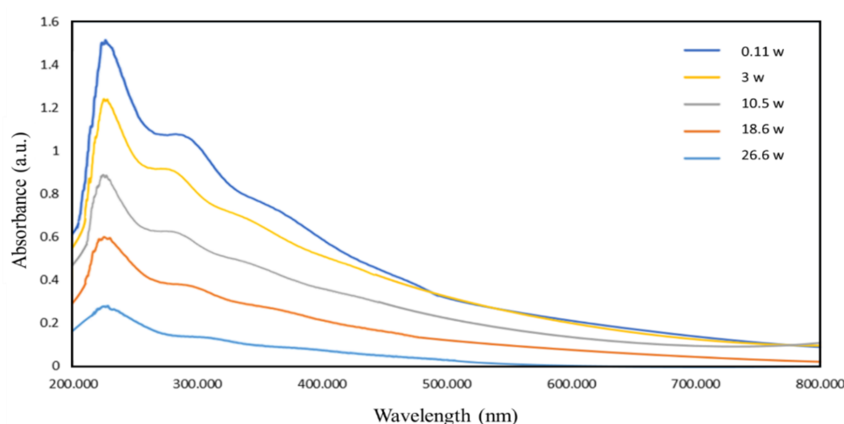
در کارهای مشابه معمولا برای بررسی ساختار و لایه‌های گرافن سنتز شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده می‌کنند [23]. به وسیله این آنالیز می‌توان وجود گرافن‌های تک لایه و چند لایه را در محصول بررسی نمود [24]. در این پژوهش نیز برای بررسی تاثیر توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بر لایه‌برداری و تعداد لایه‌های محصول گرافن، این آنالیز به کار گرفته شد. شکل (٥-الف) مربوط به محصول سنتز شده در بیشترین مقدار بازه توانی، ٢٦/٦ وات و (٥-ب) تصویر گرافن لایه‌برداری شده در کمترین مقدار بازه توانی، ٠/١١ وات می‌باشد.



شکل ٤ تغییرات وزن لایه‌برداری شده نسبت به توان ورودی به سل الکتروشیمیایی



شکل ۵ گرافن سنتز شده در: الف) ۲۶/۶ وات، ب) ۰/۱۱ وات



شکل ۶ نمودار جذب مرئی–فرابنفش اکسید گرافن سنتز شده در توان‌های مختلف

با توجه به آنچه که در ناحیه (۱) از شکل (۵–الف) مشاهده می‌شود، در توان‌های بالا، ضخامت و تعداد لایه‌های ذرات جدا شده از گرافیت زیاد است. چرا که در آن، قسمتی از تصویر میکروسکوپ الکترونی کاملا تیره رنگ شده و چیزی از لایه‌های گرافن مشخص نیست. از طرف دیگر در ناحیه (۲) از تصویر (۵–ب)، ذرات گرافن چند لایه مشخص بوده که محصول به دست آمده در توان ۰/۱۱ وات است.

با اعمال توان بیشتر، تخریب الکترود مکانیزم غالب بوده و ذرات جدا شده از گرافیت ضخامت زیادی دارند. در حالیکه در توان‌های پایین، میانه‌نهی یون‌ها و لایه‌برداری غالبا سطحی بوده و محصول شامل گرافن‌های چند لایه است.

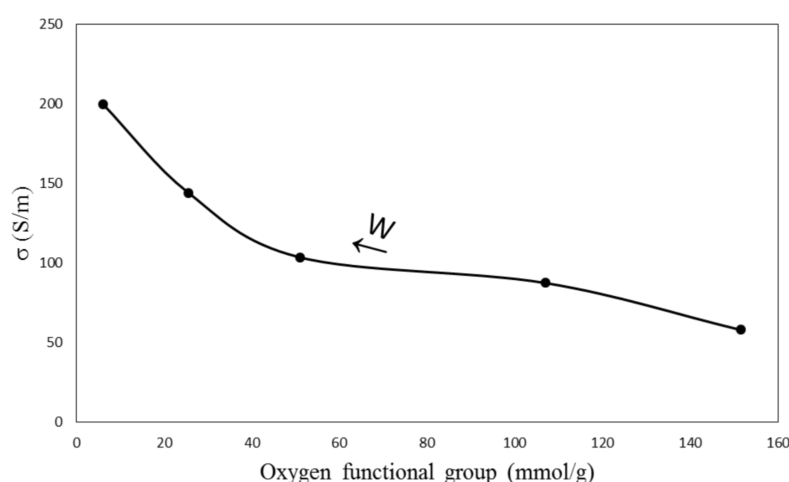
یکی از راه‌های بررسی پراکندگی اکسید گرافن در یک حلال، استفاده از منحنی جذب در آزمون مرئی–فرابنفش است [25,26]. به این ترتیب که هر چقدر ذرات گرافن بیشتر اکسید شود، پراکندگی بیشتری در حلال آبی داشته و میزان جذب نور سیستم حلال–گرافن، افزایش می‌یابد [27]. از طرف دیگر، جذب کم، بیانگر این است اکسایش گرافن به خوبی انجام نشده و ذرات گرافن تمایل به ته‌نشینی دارند. بنابراین با رسم منحنی‌های جذب گرافن‌های سنتز شده در توان‌های مختلف، می‌توان راجع به مقدار پراکندگی و اکسایش آن‌ها بحث کرد (شکل ۶).

مطابق شکل (۶)، با کاهش توان ورودی به سل الکتروشیمیایی، میزان جذب گرافن بیشتر می‌شود. علاوه بر این، وجود قله در طول موج حدود ۲۳۰ نانومتر برای هر نمونه کاملا م شخص ا ست. همچنین، یک شانه در

طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر قابل مشاهده است. لایه‌برداری بهتر گرافن و اکسایش بیشتر، می‌تواند دلیلی بر افزایش میزان جذب در توان‌های پایین باشد. چراکه در توان‌های پایین، لایه‌برداری سطحی پدیده غالب بوده و با جدا شدن گرافن‌های کم لایه، اکسایش بیشتری صورت می‌گیرد. در نتیجه، پراکندگی آن‌ها افزایش یافته و نور بیشتری جذب می‌کنند. در طرف مقابل، افزایش توان ورودی، منجر به جدا شدن ذرات گرافیت شده که گروه‌های عاملی اکسیژن دار به خوبی روی آن‌ها قرار نمی‌گیرند. این ذرات با اکسایش کمتر، پراکندگی خوبی نداشته و مقدار نور کمی جذب می‌کنند. لازم به ذکر است که منحنی‌های جذب در این تحقیق، قابل مقایسه با کار آلان یالی اوغلو و همکاران بوده و منحنی‌های جذب و پیک‌های مشابهی در کار آن‌ها مشاهده شد [28]. اما تفاوت آزمون مرئی-فرابنفش این پژوهش و کار یالی اوغلو و همکاران، در تفسیر آن است. به این ترتیب که ایشان معتقدند که با افزایش اختلاف پتانسیل اعمال شده به سل الکتروشیمیایی، جذب افزایش می‌یابد. در حالیکه در این تحقیق نشان داده شد که افزایش اختلاف پتانسیل ورودی به سل، منجر به جدا شدن ذرات درشت از گرافیت می‌شود. در نتیجه اکسایش به خوبی انجام نگرفته و پراکندگی ذرات گرافن کمتر است [29]. بنابراین با افزایش اختلاف پتانسیل، میزان جذب کاهش پیدا می‌کند، نه افزایش [30].

وجود قله در طول موج حدود ۲۳۰ نانومتر را می‌توان به انتقالهای $\pi \to \pi^*$ پیوندهای $C - C$ ربط داد. همچنین، وجود شانه در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر، مربوط به انتقالهای $n \to \pi^*$ پیوندهای $C = O$ می‌باشد. علاوه بر این، پاردس و همکاران دریافتند که قله ۲۳۱ نانومتر اکسید گرافن، در نمودار جذب اکسید گرافن کاهش یافته به ۲۷۰ نانومتر منتقل می‌شود. این انتقال نقطه بیشینه، به کاهش پیوستگی الکتریکی بین ذرات و همچنین عدم حضور گروه‌های اکسیژن دار ربط داده شده است [31].

اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده و در یک صفحه گرافن هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد [32]. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. از طرفی عدم حضور گروه‌های عاملی، باعث می‌شود الکترون‌های آزاد در انتقال جریان الکتریکی شرکت کرده و رسانایی گرافن افزایش پیدا کند [33]. بنابراین برای بحث درباره چگونگی تغییرات رسانایی نسبت به گروه‌های عاملی اکسیژن دار در گرافن، لازم است نمودار این دو پارامتر بر حسب هم ترسیم شود (شکل ۷).



شکل ۷ رسانایی بر حسب گروه های عاملی اکسیژن

با توجه به شکل (۷)، با افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن دار، رسانایی کاهش می‌یابد. از طرفی، هر چقدر این گروه‌ها کمتر باشند، رسانایی بیشتر است. علاوه بر این، در توان‌های بالا شیب تغییرات رسانایی افزایش می‌یابد. در حالیکه شیب این تغییرات در توان‌های پایین ملایم تر است.

با افزایش اکسایش، الکترون‌های آزاد گرافن با گروه‌های عاملی اکسیژن دار پیوند تشکیل می‌دهند [34]. این الکترون‌ها درگیر گروه‌های عاملی شده و نمی‌توانند در انتقال جریان الکتریکی شرکت کنند. در نتیجه جریان کاهش یافته و به دنبال آن رسانایی گرافن نیز کم می‌شود [35].

نتیجه گیری

در بازه توانی به کار گرفته شده در این تحقیق، ۰/۱۱ تا ۲۶/۶ وات، با افزایش توان ورودی به سل، وزن خورده شده افزایش یافت. در حالیکه کاهش توان ورودی به سل منجر به افزایش ذرات گرافن کم لایه شده و در حقیقت وزن لایه‌برداری شده بیشتر می‌شود. چراکه در توان‌های پایین مکانیزم لایه‌برداری غالبا سطحی بوده و ذرات گرافن جدا شده از الکترود، کم لایه هستند. رابطه وزن لایه‌برداری شده و وزن خورده شده با یکدیگر به این ترتیب است که هر چقدر خوردگی بیشتر شود و مکانیزم به سمت تخریب الکترود پیش برود، به جای لایه‌برداری گرافن های کم لایه، ذرات گرافیت از الکترود جدا می‌شود.

با جدا شدن ذرات گرافیت چند لایه از الکترود، سطح تماس کمتری برای اتصال گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فراهم شده و اکسایش ذرات آن‌ها کمتر می‌شود. در نتیجه پراکندگی ذرات در حلال کمتر شده و میزان جذب مرئی-فرابنفش آنها نیز کاهش می‌یابد. از طرفی، هر چقدر لایه‌برداری بیشتر باشد، گروه‌های عاملی اکسیژن دار بیشتر شده که موجب افزایش پراکندگی ذرات در حلال می‌شود. در نتیجه میزان جذب مرئی-فرابنفش ذرات افزایش می‌یابد.

گروه عاملی با رسانایی رابطه معکوس داشته و به عبارتی با افزایش هر میلی مول بر گرم از گروه عاملی، تقریبا یک زیمنس بر متر از میزان رسانایی کم می‌شود. نتایج این آزمون با نتایج آزمون‌های رسانایی در سایر کارهای پژوهشی مشابه مطابقت داشته و با افزایش مقدار گروه عاملی، رسانایی کاهش می‌یابد.

مراجع

1. Low C., Walsh F., Chakrabarti M., Hashim M.A., Hussain M.A., "Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential application", *Carbon*, Vol. 54, pp. 1-21, (2013).
2. Maitra U., Matte H., Kumar P., Rao C., "Strategies for the Synthesis of Graphene, Graphene Nanoribbons, Nanoscrolls and Related Materials", *Chimia*, Vol. 66, pp. 941-948, (2012).
3. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 4806-4814, (2010).
4. Paredes J., Villar Rodil S., "Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide", *Langmuir*, Vol. 25, pp. 5957-5968, (2009).
5. Pumera M., "Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids", *Electrochemistry Communications*, Vol. 36, pp. 14-18, (2013).
6. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Thomas S., Grohens Y., "Evolution from graphite to graphene elastomer composites", *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, pp. 749-780, (2014).

7. Salvatierra R.V., Domingues S.H., Oliveira M.M., Zarbin A.J.G., "Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite", *Carbon*, Vol. 57, pp. 410-415, (2013).
8. Saner B., Dinç F., Yürüm Y., "Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets", *Fuel*, Vol. 90, pp. 2609-2616, (2011).
9. Yuan B., Zeng X., Xu C., Liu L., Ma Y., Zhang D., Fan Y., "Electrochemical modification of graphene oxide bearing different types of oxygen functional species for the electro-catalytic oxidation of reduced glutathione", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 184, pp. 15-20, (2013).
10. Saner B., Okyay F., Yürüm Y., "Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite", *Fuel*, Vol. 89, pp. 1903-1910, (2010).
11. Sheka E.F., Popova N.A., "Molecular theory of graphene oxide", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 13304-13322, (2013).
12. Sima M., Enculescu I., Sima A., "Preparation of graphene and its application in dye-sensitized solar cells", *Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 5, pp. 414-418, (2011).
13. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., "Graphene based materials Past, present and future", *Progress in Materials Science*, Vol. 56, pp. 1178-1271, (2011).
14. Singh V.K., Patra M.K., Manoth M., Gowd G.S., Vadera S.R., Kumar N., "In situ synthesis of graphene oxide and its composites with iron oxide", *New Carbon Materials*, Vol. 24, pp. 147-152, (2009).
15. Su C., Lu A., Xu Y., Chen F., Khlobystov A.N., Li L., "High Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", *ACS Nano*, Vol. 5, pp. 232-2339, (2011).
16. Sun L., Fugetsu B., "Mass production of graphene oxide from expanded graphite", *Materials Letters*, Vol. 109, pp. 207-210, (2013).
17. Terrones M., Botello-Méndez A.R., Campos-Delgado J., López-Urías F., Vega-Cantúd Y.I., "Graphene and graphite nanoribbons Morphology, properties, synthesis, defects and applications", *Nano Today*, Vol. 5, pp. 351-372, (2010).
18. Yang H., Hernandez Y., Schlierf A., Felten A., Eckmann A., Johal S., Louette P., "A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt", *Carbon*, Vol. 53, pp. 357-365, (2013).
19. Yuan W., Li B., Li L., "A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 10183-10187, (2011).
20. Zhang D., Liu X., Wang X., "Green synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoprisms and their anti-bacterial properties", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 105, pp. 1181-1186, (2011).

21. Taheri Najafabadi A., Gyenge E., "High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)–acetonitrile electrolyte with low IL content", *Carbon*, Vol. 71, pp. 58-69, (2014).
22. Zhang Y., Wang S., Li L., Zhang K., Qiu J., Davis M., Hope-Weeks L.J., "Tuning electrical conductivity and surface area of chemically-exfoliated graphene through nanocrystal functionalization", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, pp. 1057-1063, (2012).
23. Zhou M., Tang J., Cheng Q., Xu G., Cui P., Qin L.-C., "Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode", *Chemical Physics Letters*, Vol. 572, pp. 61-65, (2013).
24. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., "Graphene and Graphene Oxide Synthesis, Properties, and Applications", *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 3906-3924, (2010).
25. Bykkam S., Thunugunta T., "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Its Antimicrobial Activity Against Klebseilla and Staphylococus", *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, Vol. 4, pp. 142-146, (2013).
26. Parvez K., Li R., Puniredd S.R., Hernandez Y., Hinkel F., Wang S., "Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics", *ACS Nano*, Vol. 7, pp. 3598-3606, (2013).
27. Morales G.M., Schifani P., Ellis G., Ballesteros C., Martinez G., Barbero C.S., Salavagione H.J., "High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite", *Carbon*, Vol. 49, pp. 2809-2816, (2011).
28. Alanyalıoglu M., Segura J., Oro Sole J., Casan Pastor N., "The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes", *Carbon*, Vol. 50, pp. 142-152, (2012).
29. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, (2007).
30. Du W., Jiang X., Zhu L., "From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and fewlayered pristine graphene", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp. 10592-10606, (2013).
31. Notley S.M., "Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 14110-14113, (2012).
32. Li D., Li H., Fu Y., Zhang J., Li W., Han Y., Wang L., "Critical Micelle Concentrations of Cetyltrimethylammonium Chloride and Their Influence on the Periodic Structure of Mesoporous Silica", *Colloid Journal*, Vol. 70, pp. 747-752, (2008).

33. Vadukumpully S., Paul J., Valiyaveettil S., "Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes", *Carbon*, Vol. 47, pp. 3288-3294, (2009).
34. Cruz-Silva R., Morelos-Gomez A., Kim H.-I., Jang H.-K., Tristan F., "Super-stretchable Graphene Oxide Macroscopic Fibers with Outstanding Knotability Fabricated by Dry Film Scrolling", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 5959-5967, (2014).
35. Dimiev A. M., Tour J.M., "Mechanism of Graphene Oxide Formation", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 3060-3068, (2014).